

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-316176
(P2001-316176A)

(43)公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	D 4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 3	H 0 1 B 3/12	3 0 3 5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 G 3 0 3
	3 6 1		3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-130182(P2000-130182)

(22)出願日 平成12年4月28日(2000. 4. 28)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 三木 壽

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 佐野 晴信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

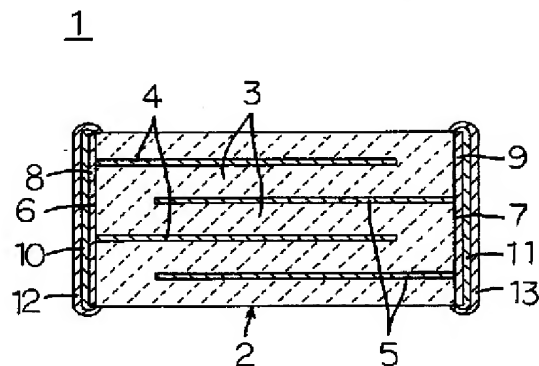
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体セラミック、積層セラミックコンデンサ、および誘電体セラミックの製造方法

(57)【要約】

【課題】 内部電極において卑金属を用いることを可能とするため、還元雰囲気中での焼成によって得られる積層セラミックコンデンサにおいて、DCバイアス特性を良好なものとする。

【解決手段】 最大粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、 3σ /平均粒子径(σ は粒子径の標準偏差)が5以下であり、アニオン系分散剤またはpkaが7以上のアミン系塩基性化合物で処理した、チタン酸バリウム系原料粉末を含むグリーンシートを焼成することによって、積層セラミックコンデンサ1のセラミック層3を構成する。セラミック層3は、セラミック粒子の粒子径に関して、 $0.8\mu\text{m}$ 以下の最大粒子径、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径および5以下の 3σ /平均粒子径を維持し、断面におけるボアの面積比率 S_p が5%以下であり、直流電界下における誘電率を高く維持することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐還元性を有し、かつチタン酸バリウムを主成分とする、誘電体セラミックであって、セラミック粒子の粒子径に関して、最大粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表わされる粒子径のばらつきが5以下であり、かつ断面におけるボアの面積比率 S_p が5%以下である、誘電体セラミック。

【請求項2】 電界強度 x [kV/mm] が5以上の直流電界下における誘電率 y が、 $y \geq -60x + 1200$ の条件を満たす、請求項1に記載の誘電体セラミック。

【請求項3】 請求項1に記載の誘電体セラミックからなり、かつ積層される、複数のセラミック層と、複数の前記セラミック層の間の複数の界面に沿ってそれぞれ形成され、かつ卑金属を導電成分として含む、複数の内部電極とを有して構成される積層体を備える、積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】 前記誘電体セラミックの誘電率 y は、電界強度 x [kV/mm] が5以上の直流電界下において、 $y \geq -60x + 1200$ の条件を満たす、請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】 前記卑金属は、ニッケル、ニッケル合金、銅および銅合金から選ばれた少なくとも1種を含む、請求項3または4に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 前記内部電極の特定のものに電気的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成される外部電極をさらに備え、前記外部電極は、導電性金属粉末またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層を含む、請求項3ないし5のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項7】 最大粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表わされる粒子径のばらつきが5以下である、チタン酸バリウム系原料粉末を用意し、

前記チタン酸バリウム系原料粉末を、アニオン系分散剤、または pka (ka は酸解離定数であり、 $\text{pka} = -\log \text{ka}$) が7以上のアミン系塩基性化合物で処理し、処理された前記チタン酸バリウム系原料粉末を焼成する、各工程を備える、誘電体セラミックの製造方法。

【請求項8】 前記アニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物で処理する工程は、溶媒中に、前記チタン酸バリウム系原料粉末を分散させ、かつ前記アニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物を添加し、攪拌した後、前記溶媒を除去する工程を含む、請求項7に記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項9】 前記アニオン系分散剤は、金属イオンの

ないポリカルボン酸タイプのアニオン系分散剤である、請求項7または8に記載の誘電体セラミックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、誘電体セラミック、それを用いて構成される積層セラミックコンデンサ、および誘電体セラミックの製造方法に関するもので、特に、高い電界強度下であっても、誘電体セラミックの誘電率の安定性を優れたものとするための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である。

【0003】まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与した誘電体セラミック原料粉末を含むセラミックグリーンシートが用意される。誘電体セラミックとしては、たとえば、 BaTiO_3 を主成分とするものが用いられる。

【0004】次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生の積層体が作製される。

【0005】次に、この生の積層体は、たとえば、大気中において $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$ の温度で焼成され、それによって、焼結後の積層体が得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

【0006】次いで、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電気的に接続されるように、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

【0007】このようにして、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0008】上述した内部電極のための導電材料として、古くは、白金、金、パラジウムまたは銀-パラジウム合金などの貴金属を用いることが一般的であった。しかしながら、これら貴金属は、優れた特性を有する反面、高価であるため、積層セラミックコンデンサの製造コストを上昇させる原因となっていた。

【0009】このことから、積層セラミックコンデンサの製造コストをできるだけ低下させるために、内部電極のための導電材料として、たとえばニッケルまたは銅のような卑金属を用いることが提案され、現在では、このように卑金属をもって内部電極を形成した積層セラミックコンデンサの供給数量が増大している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】電子機器の小型化、高機能化、かつ低価格化が進む中、そこに用いられる積層

セラミックコンデンサに対しても、低価格化、信頼性の向上、かつ大容量化の要求が強くなってきている。電子機器の低価格化のためには、内部電極にニッケルまたは銅のような卑金属を用いた低価格の積層セラミックコンデンサを用いることが有利である。

【0011】上述のように、卑金属をもって内部電極を形成した従来の積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、焼成時における卑金属の酸化を防止するため、非酸化性雰囲気中での焼成を適用しなければなら
ず、そのため、積層セラミックコンデンサにおいて用い
られる誘電体セラミックは、耐還元性を有していなければ
ならない。

【0012】しかしながら、このような積層セラミックコンデンサにおいて用いられていた従来の誘電体セラミックは、比較的低い電界強度下で使用されることを前提としていたので、比較的高い電界強度下で使用すると、誘電率が大きく低下するという問題が生じる。

【0013】より具体的には、特公昭61-14611号公報または特開平7-272971号公報に示される誘電体セラミックについて言えば、低電界強度下で得ら
れる誘電率は、それぞれ、2000以上または3000
以上と高いものの、高い電界強度下で使用したときには、誘電率ひいては静電容量が著しく低くなるという欠点がある。

【0014】また、このような従来の誘電体セラミックを用いた積層セラミックコンデンサを、高い電界強度下で使用可能とするためには、個々のセラミック層の厚みを厚くし、それによって、個々のセラミック層に及ぼされる電界を小さくし、信頼性を確保しなければならない。しかしながら、このような対策を講じた場合には、積層セラミックコンデンサの寸法が大きくなり、また価格も高くなるため、前述したような電子機器の小型化かつ低価格化に反するという問題に遭遇する。

【0015】そこで、この発明の目的は、高い電界強度下であっても、誘電率の安定性を優れたものとして
ができる誘電体セラミック、それを用いて構成される積
層セラミックコンデンサ、および誘電体セラミックの製
造方法を提供しようとすることである。

【0016】

【課題を解決するための手段】この発明に係る誘電体セラミックは、耐還元性を有し、かつチタン酸バリウムを主成分とするものであって、上述した技術的課題を解決するため、セラミック粒子の粒子径に関して、最大粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表される粒子径のばらつきが5以下であり、かつ断面におけるボアの面積比率 S_p が5%以下であることを特徴としている。

【0017】上述した粒子径のばらつきは、好ましくは、3以下とされ、より好ましくは、1.5以下とされ

る。

【0018】また、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、好ましくは、電界強度 x [kV/mm] が5以上の直流電界下における誘電率 y が、 $y \geq -60x + 1200$ の条件を満たすようにされる。

【0019】この発明は、また、積層される複数のセラミック層と、これら複数のセラミック層の間の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極とをもって構成される積層体を備える、積層セラミックコンデンサにも向けられる。この積層セラミックコンデンサにおいて、上述したようなこの発明に係る誘電体セラミックからセラミック層が構成される。また、内部電極は、卑金属を導電成分として含んでいる。

【0020】上述した卑金属としては、好ましくは、ニッケル、ニッケル合金、銅および銅合金から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

【0021】積層セラミックコンデンサは、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように積層体の外表面上に形成される外部電極をさらに備えていてもよい。この外部電極は、導電性金属粉末またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層を含む構成とされる。

【0022】また、この発明は、誘電体セラミックの製造方法にも向けられる。この製造方法は、最大粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表される粒子径のばらつきが5以下である、チタン酸バリウム系原料粉末を用意する工程と、このチタン酸バリウム系原料粉末を、アニオン系分散剤、または pka (ka は酸解離定数であり、 $pka = -\log ka$) が7以上のアミン系塩基性化合物で処理する工程と、この処理されたチタン酸バリウム系原料粉末を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

【0023】上述したアニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物で処理する工程は、より具体的な実施態様では、溶媒中に、チタン酸バリウム系原料粉末を分散させ、かつアニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物を添加し、攪拌した後、溶媒を除去するようにして実施される。

【0024】上述したアニオン系分散剤としては、好ましくは、金属イオンのないポリカルボン酸タイプのアニオン系分散剤が用いられる。

【0025】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【0026】積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層される複数のセラミック層3と、複数のセラミック層3の間の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極4および5とをもって構成される。内部電極4および5は、積層体2の

外表面にまで到達するように形成されるが、積層体2の一方の端面6にまで引き出される内部電極4と他方の端面7にまで引き出される内部電極5とが、積層体2の内部において交互に配置される。

【0027】積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、外部電極8および9がそれぞれ形成される。また、外部電極8および9上には、ニッケル、銅などからなる第1のめっき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第2のめっき層12および13がそれぞれ形成される。

【0028】このような積層セラミックコンデンサ1において、セラミック層3は、耐還元性を有し、かつチタン酸バリウムを主成分とする、誘電体セラミックから構成される。この誘電体セラミックは、セラミック粒子の粒子径に関して、最大粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表される粒子径のばらつきが5以下であり、かつ断面におけるボアの面積比率 S_p が5%以下とされる。

【0029】好ましくは、上述の誘電体セラミックの誘電率 y は、電界強度 x [kV/mm] が5以上の直流電界下において、 $y \geq -60x + 1200$ の条件を満たすようにされる。

【0030】内部電極4および5は、たとえば、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属を導電成分として含んでいる。

【0031】また、外部電極8および9は、導電性金属粉末またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層をもって構成される。

【0032】次に、この積層セラミックコンデンサ1の製造方法について説明する。

【0033】まず、セラミック層3を構成する誘電体セラミックの主成分となるチタン酸バリウム系の原料粉末が用意される。このチタン酸バリウム系原料粉末としては、たとえば、一般式： $(\text{Ba}_{1-x}\text{X}_x)_m(\text{Ti}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_3$ で表される組成を有するものが用いられる。

【0034】ここで、Xとしては、Ca、Srもしくは希土類元素、またはそれらの組み合わせが用いられる。また、Yとしては、Zr、Hf、Nb、TaもしくはMn、またはこれらの組み合わせが用いられる。また、mは、得ようとするチタン酸バリウム系粉末の組成にもよるが、一般的に、1.000~1.035の範囲に選ばれることが、非還元性の誘電体セラミックを得るために好ましい。

【0035】このように用意されるチタン酸バリウム系原料粉末は、最大粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以下とされ、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下とされ、また、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表される粒子径のばらつきが5以下となるようにされる。この粒子径のばらつきに関しては、好ましくは、3以下とされ、より

好ましくは、1.5以下とされる。

【0036】上述したチタン酸バリウム系原料粉末としては、水熱合成法、加水分解法、あるいはゾルゲル法などの湿式合成法によって得られたチタン酸バリウム系粉末を熱処理したものをを用いることができる。あるいは、チタン酸バリウム系原料粉末を構成する各種元素の炭酸塩、酸化物等を混合して熱処理し、それによって合成する固相法によって得られたものをを用いることもできる。

【0037】なお、これらチタン酸バリウム系粉末は、上述のように熱処理する前に、予め以下のように処理される。

【0038】すなわち、熱処理前のチタン酸バリウム系粉末を、水または非水溶媒中に分散させ、さらに、このように溶媒中に、アニオン系分散剤、または pKa (Ka は酸解離定数であり、 $\text{pKa} = -\log \text{Ka}$) が7以上のアミン系塩基性化合物を添加する。このとき、アニオン系分散剤については、たとえば、チタン酸バリウム系原料粉末の総塩基量の10~150%の酸量となるように添加量が設定され、他方、アミン系塩基性化合物については、チタン酸バリウム系原料粉末の総酸量の10~150%の塩基量となるような添加量に設定される。

【0039】上述したアニオン系分散剤としては、たとえば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩等が用いられ、好ましくは、金属イオンのないポリカルボン酸タイプのアニオン系分散剤が用いられる。また、アミン系塩基性化合物としては、たとえば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシ (TBAH)、*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン、ベンジルアミン、メチルアミン、イソブチルアミン、ジメチルアミン等が用いられる。

【0040】上述のようにして得られた混合溶液は、次いで、十分に攪拌された後、水または非水溶媒が蒸発除去される。

【0041】また、チタン酸バリウム系原料粉末には、たとえば、Mnおよび/またはMg成分またはSiを主成分とする焼結助剤などが添加されてもよい。これらの添加物は、一般的には、酸化物粉末または炭酸塩粉末の形態でチタン酸バリウム系原料粉末に混合する方法によって添加される。あるいは、これら添加物を含む溶液を、チタン酸バリウム系原料粉末の表面に付与し、熱処理するなどの方法で添加するようにしてもよい。

【0042】次いで、チタン酸バリウム系原料粉末に有機バインダを加えてスラリー化し、このスラリーをシート状に成形して、セラミック層3のためのグリーンシートを得る。

【0043】次いで、グリーンシートの一方主面上に、内部電極4または5となる導電材料が付与される。この導電材料としては、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属が用いられる。また、この導電材料の付与にあたっては、通常、導電材料を含む導電性ペーストをスクリーン印刷のような印刷法によって付与す

る方法が適用されるが、これに代えて、蒸着法またはめっき法などが適用されてもよい。

【0044】次いで、上述のように内部電極4または5となる導電材料が付与された複数のグリーンシートを積層するとともに、これらグリーンシートを挟むように、導電材料が付与されていないグリーンシートを積層し、これらグリーンシートを圧着することによって、生の積層体を得る。

【0045】その後、この生の積層体を、還元雰囲気中において所定の温度で焼成する。これによって、積層体2が得られ、その内部には、内部電極4および5が形成されている。

【0046】次に、積層体2の両端面6および7上に、内部電極4および5のいずれかと電気的に接続されるように、外部電極8および9が形成される。

【0047】この外部電極8および9の材料としては、内部電極4および5と同じ材料を使用することができる。また、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金なども使用可能であり、また、これらの金属粉末に、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系ガラス、 Li_2O-SiO_2-BaO 系ガラスなどのガラスフリットを添加したものも使用可能である。積層セラミックコンデンサ1の用途、使用場所などを考慮に入れて適当な材料が選択される。

【0048】また、外部電極8および9は、通常、上述のような導電性金属の粉末を含むペーストを、焼成後の積層体2の外表面上に塗布し、焼き付けることによって形成されるが、焼成前の生の積層体の外表面上に塗布し、積層体2を得るための焼成と同時に焼き付けることによって形成されてもよい。

【0049】その後、外部電極8および9上に、ニッケル、銅などのめっきを施し、第1のめっき層10および11を形成する。そして、この第1のめっき層10および11上に、半田、錫などのめっきを施し、第2のめっき層12および13を形成する。なお、外部電極8および9上に、このようなめっき層10～13のような導電層を形成することは、積層セラミックコンデンサ1の用途によっては省略されることもある。

【0050】以上のようにして、積層セラミックコンデンサ1が完成される。

【0051】このような製造方法によって得られた積層

セラミックコンデンサ1において、積層体2に備えるセラミック層3を構成する誘電体セラミックは、前述したように、セラミック粒子の最大粒子径が $0.8\mu m$ 以下であり、平均粒子径が $0.5\mu m$ 以下であり、粒子径のばらつき(3σ /平均粒子径)が5以下であり、かつ断面におけるボアの面積比率 S_p が5%以下となっている。

【0052】そのため、この積層セラミックコンデンサ1を、たとえば $10kV/mm$ および $15kV/mm$ といった $5kV/mm$ 以上の高い電界強度下で使用した場合であっても、セラミック層3を構成する誘電体セラミックの誘電率を、600以上および300以上というように高く維持することができる。すなわち、電界強度を $x[kV/mm]$ とし、誘電率を y としたとき、 $y \geq -60x + 1200$ の条件を満たすようにすることができる。

【0053】また、前述したように、セラミック層3となる誘電体セラミックは、チタン酸バリウム系原料粉末を焼成して得られたものであるが、このようなチタン酸バリウム系原料粉末として、最大粒子径が $0.8\mu m$ 以下であり、平均粒子径が $0.5\mu m$ 以下であり、粒子径のばらつきが5以下であるものが用いられた。そして、焼結後の誘電体セラミックについても、そのセラミック粒子に関して、 $0.8\mu m$ 以下の最大粒子径、 $0.5\mu m$ 以下の平均粒子径、および5以下の粒子径のばらつきを維持することができた。これは、チタン酸バリウム系原料粉末を、アニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物で処理したためである。

【0054】

【実施例】以下に、この発明を、より具体的な実施例に基づいて説明する。この実施例では、図1に示すような構造の積層セラミックコンデンサ1が作製される。

【0055】まず、表1に示すように、水熱合成法、加水分解法、ゾルゲル法および固相法のいずれかの合成方法によって合成された、一般式： $(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)_m(Ti_{1-p-q-r-s}Zr_pHf_qNb_rTa_s)O_3$ で表される種々の組成の $BaTiO_3$ 系粉末A～Lを用意した。

【0056】

【表1】

BaTiO ₃ 系粉末 の種類	合成方法	(Ba _{1-x-y} Ca _x Sr _y) _m (Ti _{1-p-q-r-s} Zr _p Hf _q Nb _r Ta _s)O ₃							熱処理 温度 (°C)	3σ ／平均粒子径	平均 粒子径 (μm)	最大 粒子径 (μm)
		x	y	p	q	r	s	m				
A	水熱合成法	0	0	0	0	0	0	1.010	750	0.7	0.10	0.25
B	水熱合成法	0	0.30	0	0	0	0	1.005	1000	1.1	0.45	0.58
C	加水分解法	0.01	0	0	0	0	0	1.020	700	1.2	0.08	0.18
D	固相法	0	0	0.10	0.01	0	0.05	1.030	800	1.5	0.17	0.40
E	ゾルゲル法	0	0	0	0	0.02	0	1.001	950	1.2	0.28	0.50
F	水熱合成法	0	0.20	0	0	0	0	1.010	1000	1.2	0.36	0.65
G	加水分解法	0	0	0	0	0	0	1.005	1000	1.3	0.55	0.70
H	水熱合成法	0	0	0	0	0	0	1.002	1000	2.5	0.45	0.85
I	ゾルゲル法	0	0	0	0	0	0	1.035	950	2.8	0.23	0.60
J	固相法	0.08	0	0.15	0.01	0	0	1.020	750	4.5	0.18	0.65
K	固相法	0	0.05	0	0	0.01	0	1.005	850	1.8	0.15	0.51
L	加水分解法	0	0	0	0	0	0	1.005	900	2.2	0.28	0.70

【0057】次に、これらBaTiO₃系粉末A～Lの各々を、非水溶媒としてのエチルアルコール中に分散させた。そして、BaTiO₃系粉末A～Lの各々を分散させたエチルアルコール中に、表2に示すような処理剤*

*を、同じく表2に示すような添加量をもって添加した。

【0058】

【表2】

BaTiO ₃ 系粉末 の種類	粉末の 酸量 (μmol/g)	粉末の 塩基量 (μmol/g)	使用した処理剤		添加量(重量部 ／粉末100重量部) (%:粉末の酸量または 塩基量に対して)
			種類	酸量または 塩基量 (μmol/g)	
A	13.5	27.2	「AKM-0531」	960	1.40 (50)
B	7.2	16.8	TBAH	800	0.45 (50)
C	18.2	30.2	n-ブチルアミン	750	3.64 (150)
D	11.3	21.6	「AFB-1521」	950	2.27 (100)
E	8.3	18.8	ジエチルアミン	560	1.48 (100)
F	7.9	18.3	ベンジルアミン	950	0.10 (12)
G	6.0	13.8	「AAB-0851」	980	2.11 (150)
H	7.5	16.0	「AAS-0851」	940	0.17 (10)
I	9.3	19.5	メチルアミン	820	0.90 (80)
J	11.5	20.0	イソブチルアミン	730	1.90 (120)
K	処理剤を添加しない				
L	処理剤を添加しない				

【0059】表2の「使用した処理剤」の欄において、「種類」は、処理剤の種類を示すもので、TBAH（テトラブチルアンモニウムヒドロキシ）、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、ベンジルアミン、メチルアミンおよびイソブチルアミンは、アミン系塩基性化合物である。また、「AKM-0531」、「AFB-1521」、「AAB-0851」および「AAS-0851」は、日本油脂社製のポリマレイン酸系界面活性剤の商品記号であり、これらは、金属イオンのないポリカルボン酸タイプのアニオン系分散剤である。

【0060】また、表2の「使用した処理剤」の欄における「酸量または塩基量」は、処理剤1gあたりの酸量または塩基量であって、アニオン系分散剤の場合は酸量を、アミン系塩基性化合物の場合は塩基量をそれぞれ表している。

※【0061】また、表2には、各BaTiO₃系粉末の酸量および塩基量が、「粉末の酸量」および「粉末の塩基量」としてそれぞれ示されている。ここで、「粉末の酸量」は、ピリジン-MIBK（メチルイソブチルケトン）溶液に、対応のBaTiO₃系粉末を入れて、超音波処理を1時間行ない、反応させ、次いで、ピリジンの減少分を過塩素酸による中和滴定により求め、粉末表面の酸量を算出した値を示している。また、「粉末の塩基量」は、酢酸-MIBK溶液に、対応のBaTiO₃系粉末を入れて、超音波処理を1時間行ない、反応させ、次いで、酢酸の減少分をカリウムメトキシドによる中和滴定により求め、粉末表面の塩基量を算出した値を示している。

【0062】また、表2における「添加量」は、BaTiO₃系粉末100重量部に対する処理剤の添加量を重

量部で示したものである。この「添加量」の欄において、括弧内には、対応のBaTiO₃系粉末の塩基量または酸量に対する、使用した処理剤の酸量または塩基量の百分率が示されている。たとえば、BaTiO₃系粉末の種類が「A」の場合、「1.40(50)」とは、処理剤としてのアニオン系分散剤を1.40重量部添加し、その酸量が、BaTiO₃系粉末の塩基量の50%であることを示している。また、BaTiO₃系粉末の種類が「B」である場合において、「0.45(50)」とは、塩基性化合物を0.45重量部添加し、その塩基量がBaTiO₃系粉末の酸量の50%であることを示している。

【0063】次に、上述のように、BaTiO₃系粉末を分散させかつ処理剤が添加された混合溶液を十分に攪拌した後、溶媒を蒸発除去し、残されたBaTiO₃系粉末の凝集を解砕し、整粒した。その後、BaTiO₃系粉末を、空気雰囲気下において、表1に示すような種々の熱処理温度によって熱処理した。

【0064】なお、表2に示すように、BaTiO₃系粉末KおよびLについては、処理剤を溶媒中に添加しなかったことを除いて、上述した処理と同様の処理を行った。

*

試料 番号	BaTiO ₃ 系粉末 の種類	BaTiO ₃ +αRe ₂ O ₃ +βMgO+γMnCO ₃						SiO ₂
		α				β	γ	
		Gd	Dy	Ho	Er			
1	A	0.03	0	0	0	0.07	0.03	3
2	B	0	0	0	0	0.06	0.01	2
3	C	0	0.02	0	0	0.05	0.02	2
4	D	0	0	0.03	0	0.04	0.04	2.5
5	E	0	0	0	0	0.01	0.03	4
6	F	0	0.03	0	0	0.10	0.005	2
7	G	0	0	0	0.03	0.05	0.01	3
8	H	0.02	0	0	0	0.02	0.05	5
9	I	0	0	0.03	0	0.08	0.002	2
10	J	0	0	0	0	0.02	0.005	3
11	K	0	0	0	0.03	0.03	0.02	2
12	L	0	0.03	0	0	0.07	0.01	1.5
13	A	0.01	0	0	0.02	0.06	0.01	0.5
14	B	0.01	0	0	0.01	0.03	0.02	1.5
15	F	0.01	0	0.02	0	0.05	0.01	3
16	G	0	0.01	0	0	0.02	0.03	1

【0069】次に、表3に示す配合比をもって配合された各試料に係る混合粉末に対して、ポリビニルブチラル系バインダおよびエタノールなどの有機溶剤を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、厚み35μmの矩形のグリーンシートを得た。その後、このグリーンシート上に、ニッケルを主体とする導電成分を含む導電性ペーストを印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

※50

*【0065】このようにして得られたBaTiO₃系粉末A～Lの各々を、走査型電子顕微鏡を用いて観察することによって、粒子径のばらつき(3σ/平均粒子径)、平均粒子径および最大粒子径を求めた。表1には、これら「3σ/平均粒子径」、「平均粒子径」および「最大粒子径」が示されている。

【0066】次に、上述のようにして得られたBaTiO₃系粉末A～Lの各々を用いて、これに、表3に示す配合比となるように、純度99%以上であって粒径0.5μm以下である、Re₂O₃(Reは、Gd、Dy、HoおよびErから選ばれる少なくとも1種である。)、MgO、MnCO₃およびSiO₂を添加した。

【0067】表3において、「α」、「β」および「γ」は、それぞれ、BaTiO₃の1モルに対する添加モル数を示している。また、「SiO₂」については、「BaTiO₃+αRe₂O₃+βMgO+γMnCO₃」の100モルに対する添加モル数を示している。

【0068】

【表3】

※【0070】次いで、導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いとなるように、導電性ペースト膜が形成されたグリーンシートを含む複数のグリーンシートを積層し、生の積層体を得た。

【0071】次に、上述の生の積層体を、窒素雰囲気中において350℃の温度に加熱し、バインダを分解させた後、酸素分圧10⁻¹⁰～10⁻¹²MPaのH₂-N₂-H₂Oガスからなる還元雰囲気中において、表4に示す焼成温度にて2時間焼成し、焼結した積層体を得た。

【0072】次いで、積層体の両端面上に、B₂O₃-

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ 系のガラスフリットが添加された銀を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰囲気において600℃の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0073】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅5.0mm、長さ5.7mmおよび厚さ2.4mmであり、各セラミック層の厚みは、30μmであった。また、有効セラミック層の総数は57であり、1層あたりの対向電極の面積は $8.2 \times 10^{-6} \text{m}^2$ であった。

【0074】次に、硫酸ニッケル、塩化ニッケルおよびホウ酸を含有するニッケルめっき液を用意し、バレルめっき法にて、外部電極上にニッケルめっき層を形成し、次いで、AS（アルカノールスルホン酸）浴からなる半田めっき液を用意し、バレルめっき法にて、ニッケルめっき層上に半田めっき層を形成した。

【0075】次に、このようにして得られた各試料に係る積層セラミックコンデンサの各種特性を評価した。

【0076】まず、積層セラミックコンデンサに備える積層体の断面研磨面を化学エッチングし、この化学エッチング面を走査型電子顕微鏡を用いて観察することによって、100個以上のセラミック粒子の粒子径を測定し、それによって、セラミック粒子の平均粒子径、最大粒子径および標準偏差(σ)を求め、さらに、平均粒子径および標準偏差(σ)から、 3σ /平均粒子径で表される粒子径のばらつきを計算により求めた。

*【0077】また、得られた積層セラミックコンデンサのセラミック層を構成する誘電体セラミックの断面におけるボアの面積比率 S_p を以下のようにして求めた。すなわち、積層体の断面に現れるセラミック層を、走査型電子顕微鏡によって2000倍で写真撮影し、それを画像処理して、ボア部分とそれ以外の部分とを2値化し、それによって、1視野におけるボア部分の面積比率を計算により求めた。このような操作を5視野について行ない、その平均値をもって、ボアの面積比率 S_p とした。

10 【0078】また、得られた積層セラミックコンデンサの静電容量および誘電損失($\tan \delta$)を、自動ブリッジ式測定器を用いて、周波数1kHz、1Vrms、および温度25℃の各条件下にて測定し、また、求められた静電容量から誘電率を算出した。

20 【0079】また、得られた積層セラミックコンデンサのDCバイアス特性を評価した。すなわち、150V、300Vおよび450VのDC電圧（すなわち、それぞれ、5kV/mm、10kV/mmおよび15kV/mmのDC電界強度）と、1kHz、1VrmsのAC電圧とを、同時に、各試料に係る積層セラミックコンデンサに対して印加したときの静電容量を測定し、この静電容量から誘電率を算出した。

【0080】これらの評価結果が、表4に示されている。

【0081】

* 【表4】

試料 番号	焼成温度 (℃)	平均 粒子径 (μm)	最大 粒子径 (μm)	3σ ／平均粒子径	ボアの面積比率 S_p (%)	誘電率	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	DC電界強度下の誘電率		
								DC電界強度(kV/mm)		
								5	10	15
1	1200	0.12	0.35	0.9	3	1230	0.5	1210	810	500
2	1250	0.45	0.70	1.4	2	2830	0.6	1300	630	350
3	1150	0.08	0.25	1.4	3	1100	0.4	1100	900	550
4	1200	0.18	0.55	1.9	2	1480	0.5	1250	750	480
5	1250	0.29	0.60	1.3	2	2050	0.5	1270	710	430
6	1280	0.40	0.73	1.5	2	2460	0.6	1600	660	360
*7	1280	0.58	0.78	1.5	3	3300	0.7	820	520	220
*8	1280	0.48	0.95	2.7	2	3480	0.8	790	500	180
9	1250	0.25	0.75	3.0	4	1760	0.6	1500	650	360
10	1200	0.20	0.78	4.8	3	1690	0.7	1280	680	400
*11	1280	0.30	0.83	5.5	3	2320	0.7	850	580	270
*12	1280	0.47	0.92	7.2	3	3500	0.9	800	480	170
*13	1200	0.11	0.31	0.8	8	980	1.0	850	580	280
14	1220	0.42	0.65	1.3	3	2530	0.5	1260	610	370
15	1290	0.42	0.73	1.6	3	2520	0.5	1550	620	310
16	1120	0.08	0.20	0.5	5	900	0.3	910	890	580

【0082】表4において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のものである。

【0083】表4からわかるように、この発明の範囲内にある積層セラミックコンデンサは、そこに備えるセラミック層を構成する誘電体セラミックのセラミック粒子の粒子径に関して、最大粒子径が0.8μm以下であ

※り、平均粒子径が0.5μm以下であり、 3σ /平均粒子径が5μm以下であり、また、この誘電体セラミックの断面におけるボアの面積比率 S_p が5%以下となっている。

※50 【0084】また、この発明の範囲内にある積層セラミックコンデンサの電氣的特性については、誘電損失が

1.0%以下となっている。

【0085】また、DCバイアス特性について見ると、5kV/mm、10kV/mmおよび15kV/mmの各DC電界強度のDC電圧を印加したときの各誘電率は、それぞれ、900以上、600以上および300以上となっている。特に、比較的高い電界強度である10kV/mmおよび15kV/mmのDC電圧を印加した場合でも、それぞれ、600以上および300以上の各誘電率が維持されていることに注目すべきである。

【0086】そして、表4に示したこの発明の範囲内にある試料においては、印加されるDC電圧の電界強度を x [kV/mm]とし、誘電率を y としたとき、 $y \geq -60x + 1200$ の条件を満たしている。

【0087】また、この発明の範囲内にある積層セラミックコンデンサによれば、表4には示さないが、電気的特性のロット間のばらつきも小さかった。

【0088】これに対して、試料7のように、積層セラミックコンデンサのセラミック層を構成する誘電体セラミックの平均粒子径が0.5 μ mを超えると、DC電界強度が10kV/mmおよび15kV/mmの下での各誘電率が、それぞれ、520および220と低くなっている。これは、試料7においては、表3に示すように、BaTiO₃系粉末Gが用いられ、このBaTiO₃系粉末Gの平均粒子径が、表1に示すように、0.5 μ mを超えていたためであると考えられる。

【0089】また、試料8のように、誘電体セラミックの最大粒子径が0.8 μ mを超えると、DC電界強度が10kV/mmおよび15kV/mmの下での各誘電率が、それぞれ、500および180と低くなっている。これは、試料8においては、表3に示すように、BaTiO₃系粉末Hが用いられ、このBaTiO₃系粉末Hの平均粒子径は、表1に示すように、0.8 μ mを超えていたためであると考えられる。

【0090】また、試料11および12では、誘電体セラミックの最大粒子径が0.8 μ mを超え、また、 3σ /平均粒子径が5を超えている。そのため、DC電界強度が10kV/mmおよび15kV/mmの下での各誘電率が、試料11では、それぞれ、580および280と低くなり、また、試料12では、それぞれ、480および170と低くなっている。これら試料11および12においては、表3に示すように、BaTiO₃系粉末KおよびLがそれぞれ用いられ、これらBaTiO₃系粉末KおよびLについては、表1に示すように、ともに、 3σ /平均粒子径が5以下であり、平均粒子径が0.5 μ m以下であり、最大粒子径が0.8 μ m以下であった。しかしながら、これらBaTiO₃系粉末KおよびLについては、表2に示すように、アニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物のような処理剤による処理を行なわなかったため、焼成時において粒成長を起こしてしまい、前述のように、焼結された誘電体セラミッ

クの最大粒子径および 3σ /平均粒子径が大きくなったものと考えられる。

【0091】また、試料13のように、誘電体セラミックの断面におけるボアの面積比率 S_p が5%を超えると、DC電界強度が10kV/mmおよび15kV/mmの下での各誘電率が、それぞれ、580および280と低くなってしまう。

【0092】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る誘電体セラミックによれば、セラミック粒子の粒子径に関して、最大粒子径が0.8 μ m以下であり、平均粒子径が0.5 μ m以下であり、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表される粒子径のばらつきが5以下であり、かつ断面におけるボアの面積比率 S_p が5%以下であるので、誘電損失を小さくすることができるとともに、比較的高い強度の電界が印加されても、誘電率を比較的高く維持することができる。たとえば、電界強度 x [kV/mm]が5以上の直流電界下における誘電率 y について、 $y \geq -60x + 1200$ の条件を満たすようにすることが可能になる。

【0093】また、この発明に係る誘電体セラミックは、耐還元性を有し、かつチタン酸バリウムを主成分とするものであり、このような誘電体セラミックを得るために、還元雰囲気中で焼成しても、還元されず、また半導体化せず、しかも、たとえば1300℃以下といった比較的低い焼成温度を適用することができる。

【0094】これらのことから、積層セラミックコンデンサに備えるセラミック層を、この発明に係る誘電体セラミックから構成するようにすれば、内部電極の導電成分として、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属を用いることができるので、積層セラミックコンデンサの低価格化を図ることができるとともに、高い電界強度下で使用可能な積層セラミックコンデンサを提供することができる。

【0095】この発明に係る誘電体セラミックの製造方法によれば、最大粒子径が0.8 μ m以下であり、平均粒子径が0.5 μ m以下であり、粒子径の標準偏差を σ としたとき、 3σ /平均粒子径で表される粒子径のばらつきが5以下である、チタン酸バリウム系原料粉末を用いながら、このチタン酸バリウム系原料粉末を、アニオン系分散剤、または pka (ka は酸解離定数であり、 $pka = -\log ka$) が7以上のアミン系塩基性化合物で処理し、この処理後のチタン酸バリウム系原料粉末を焼成するようにしているので、焼成時において、チタン酸バリウム系原料粉末の不希望な粒成長が生じることを効果的に抑制することができる。そのため、得られた誘電体セラミックにおいても、前述したように、0.8 μ m以下の最大粒子径、0.5 μ m以下の平均粒子径、および5以下の粒子径のばらつきが維持され、前述したようなこの発明に係る誘電体セラミックを確実に製造す

ることができる。

【0096】上述のように、アニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物で処理するにあたって、溶媒中に、チタン酸バリウム系原料粉末を分散させ、かつアニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物を添加し、攪拌した後、溶媒を除去するようにすれば、このようなアニオン系分散剤またはアミン系塩基性化合物による処理を能率的に行なうことができる。

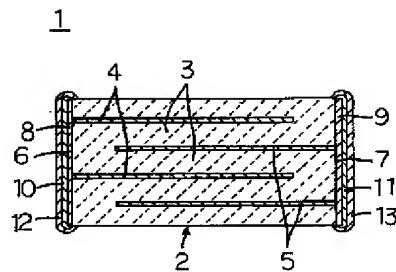
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 セラミック層
- 4, 5 内部電極
- 8, 9 外部電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 一郎
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

Fターム(参考) 4G031 AA06 AA11 BA09 CA04 GA01
5E001 AB03 AC09 AE02 AE03 AF06
AH01 AH09 AJ03
5G303 AA01 AB06 AB20 BA12 CA01
CB03 CB35 DA05 DA06